

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-100316

(43)Date of publication of application : 04.04.2003

(51)Int.Cl.

H01M 8/02  
 C08G 77/02  
 C08G 79/00  
 C08J 5/24  
 C08K 3/00  
 C08K 7/14  
 C08L 27/12  
 C08L 83/02  
 H01B 1/06  
 H01B 13/00  
 // H01M 8/10

(21)Application number : 2001-289364

(22)Date of filing : 21.09.2001

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

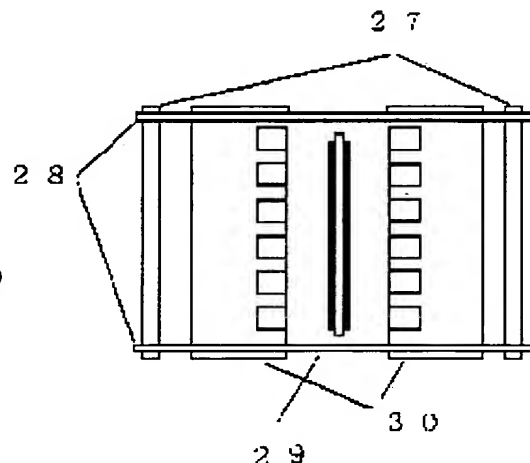
(72)Inventor : NAKAMURA MASANORI  
 NOMURA SHIGEKI  
 GOTO YASUSHI

## (54) PROTON CONDUCTIVE MEMBRANE AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a proton conductive membrane which is higher in heat resistance and chemical resistance and can stably function even at a high temperature, a fuel cell responding to a high temperature operation, a direct methanol fuel cell and the manufacturing method.

**SOLUTION:** The proton conductive membrane comprises a three-dimensional bridged structure (A) having a metal-oxygen bond, a fiber material (B), and more preferably a proton conductivity adding agent (C). The manufacturing method of the membrane includes a first process wherein a liquid material forming the three-dimensional bridged structure (A) having the metal-oxygen bond and the proton conductivity adding agent (C) are mixed selectively to prepare material mixture liquid, a second process wherein the material mixture liquid thus obtained is impregnated into the fiber material (B), and a third process wherein the fiber material (B) thus impregnated is set by a sol-gel reaction.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-100316

(P2003-100316A)

(43) 公開日 平成15年4月4日 (2003. 4. 4)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 4 F 0 7 2
C 0 8 G 77/02		C 0 8 G 77/02	4 J 0 0 2
	79/00		4 J 0 3 0
C 0 8 J 5/24	CFH	C 0 8 J 5/24	CFH 4 J 0 3 5
C 0 8 K 3/00		C 0 8 K 3/00	5 G 3 0 1

審査請求 未請求 請求項の数15 OL (全 14 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-289364(P2001-289364)

(22) 出願日 平成13年9月21日 (2001. 9. 21)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 中村 雅則

茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式  
会社内

(72) 発明者 野村 茂樹

茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式  
会社内

(72) 発明者 五藤 靖志

茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式  
会社内

最終頁に続く

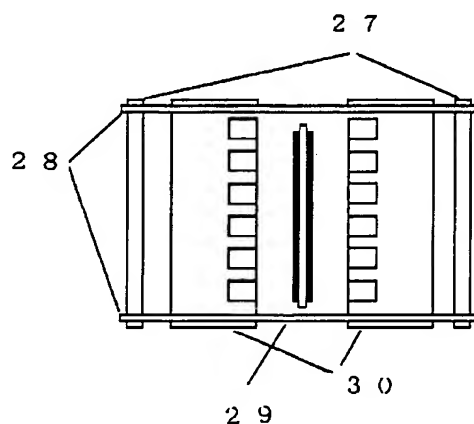
(54) 【発明の名称】 プロトン伝導性膜およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性・耐薬品性が高く、高温でも安定的に機能することが出来るプロトン伝導性膜を得ることができ、高温動作に対応した燃料電池、及び直接メタノール型燃料電池およびその製造方法の提供。

【解決手段】 金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(A)と、繊維材料(B)と、さらに好ましくはプロトン伝導性付与剤(C)とからなることを特徴とするプロトン伝導性膜、および、金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(A)を形成する液状物質と、選択的にプロトン伝導性付与剤(C)とを混合して原料混合液を調製する第1の工程、得られた原料混合液を繊維材料

(B)に含浸する第2の工程、および含浸された繊維材料(B)をゾル-ゲル反応により硬化させる第3の工程を含むことを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法にて提供。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(A)および繊維材料(B)からなるプロトン伝導性膜。

【請求項2】 前記3次元架橋構造体(A)が、ケイ素-酸素結合を形成する熱硬化性材料から構成されることを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項3】 前記ケイ素-酸素結合を形成する熱硬化性材料が、アルコキシシラン類であることを特徴とする請求項2に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項4】 前記アルコキシシラン類が、次の化学式(1)で表される化合物であることを特徴とする請求項3に記載のプロトン伝導性膜。

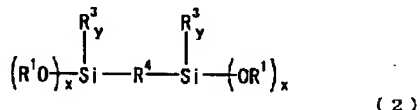
【化1】



(式中、 $R^1$ は炭素数4以下のアルキル基を、 $R^2$ は炭素数1以上の有機基を表し、 $m$ 、 $n$ はいずれも1~3の整数である。ただし、 $m+n=4$ であり、 $m$ が2または3のとき、 $R^2$ は異なる有機基の混合体であってもよい。)

【請求項5】 前記アルコキシシラン類が、次の化学式(2)で示される化合物であることを特徴とする請求項3に記載のプロトン伝導性膜。

【化2】



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は炭素数4以下のアルキル基を、 $R^3$ は炭素数20以下の炭化水素基を表し、 $x$ は1~3の整数、 $y$ は0~2の整数である。ただし、 $x+y=3$ であり、 $y$ が2のとき、 $R^3$ は異なるアルキル基の混合体であってもよい。)

【請求項6】 前記金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(A)および繊維材料(B)に加えて、プロトン伝導性付与剤(C)を含有することを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項7】 前記伝導性付与剤(C)が、無機酸であることを特徴とする請求項6に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項8】 前記無機酸が、ヘテロポリ酸であることを特徴とする請求項7に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項9】 前記ヘテロポリ酸が、リンタングステン酸、ケイタングステン酸、またはリンモリブデン酸から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とする請求項8に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項10】 前記繊維材料(B)が、ガラス繊維であることを特徴とする請求項1に記載のプロトン伝導性

膜。

【請求項11】 前記ガラス繊維が、耐アルカリ性ガラスまたは耐酸性ガラスから構成されることを特徴とする請求項10に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項12】 前記ガラス繊維が、抄造法により製造されたガラス繊維紙であることを特徴とする請求項10に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項13】 前記ガラス繊維紙が、300ミクロン以下の厚みを有することを特徴とする請求項12に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項14】 前記ガラス繊維紙の両面の最上内部に、2つの電極が形成されることを特徴とする請求項13に記載のプロトン伝導性膜。

【請求項15】 前記金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(A)を形成する液状物質と、選択的にプロトン伝導性付与剤(C)とを混合して原料混合液を調製する第1の工程、得られた原料混合液を繊維材料(B)に含浸する第2の工程、および含浸された繊維材料(B)をゾル-ゲル反応により硬化させる第3の工程を含むことを特徴とする請求項1~14のいずれかに記載のプロトン伝導性膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プロトン(水素イオン)伝導性膜とその製造方法に関し、さらに詳しくは、耐熱性や耐久性に優れ、しかも高温でも優れたプロトン伝導性を示し、同時に、直接メタノール、メタン、プロパンなどの燃料を供給する直接燃料型燃料電池にも供されるプロトン伝導性膜とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、燃料電池は、発電効率が高くかつ環境特性に優れているため、社会的に大きな課題となっている環境問題やエネルギー問題の解決に貢献できる次世代の発電装置として注目されている。燃料電池は、一般に電解質の種類によりいくつかのタイプに分類されるが、この中でも固体高分子型燃料電池(以下、PEFCと略称する場合がある)は、他のいずれのタイプに比べても小型かつ高出力であり、小規模オンサイト型、移動体(たとえば、車両のパワーソース)用、携帯用等の電源として次世代の主力とされている。

【0003】このように、PEFCは、原理的に優れた長所を有しており、実用化に向けた開発が盛んに行われている。このPEFCでは、燃料として通常、水素を用いる。水素は、PEFCのアノード側に設置された触媒によりプロトン(水素イオン)と電子に分解される。このうち、電子は、外部に供給され、電気として使用され、PEFCのカソード側へと循環される。一方、プロトンはプロトン伝導性膜(電解質膜)に供給され、プロトン伝導性膜を通じてカソード側へと移動する。カソード側では、プロトン、循環されてきた電子、および外部

から導入される酸素が触媒により結合され、水が生じる。すなわち、PEFC単体で見れば、PEFCは、水素と酸素から水を作る際に電気を取り出す非常にクリーンなエネルギー源である。

【0004】燃料電池に供給される水素は、何らかの方法（たとえばメタノール改質による水素抽出）で得た水素を使うのが通常であるが、直接、メタノールなどを燃料電池に導入し、触媒によりメタノール（通常水を併用する）からプロトンと電子を取り出す、直接燃料型燃料電池も盛んに検討されつつある。

【0005】ここで、プロトン伝導性膜は、アノードで生じたプロトンをカソード側に伝える役目を持つ。上記の通り、このプロトンの移動は、電子の流れと協奏的に起こるものである。すなわち、PEFCにおいて、高い出力（すなわち高い電流密度）を得るためには、プロトン伝導を十分な量、高速に行う必要がある。従って、プロトン伝導性膜の性能がPEFCの性能を決めてしまうキーマテリアルといっても過言ではない。また、プロトン伝導性膜は、プロトンを伝導するだけではなく、アノードとカソードの電気絶縁をする絶縁膜としての役割と、アノード側に供給される燃料がカソード側に漏れないようにする燃料バリア膜としての役割も併せ持つ。

【0006】現在、PEFCにおいて使用されている主なプロトン伝導性膜は、パーフルオロアルキレンを主骨格とし、一部にパーフルオロビニルエーテル側鎖の末端にスルホン酸基を有するフッ素樹脂系膜である。このようなスルホン化フッ素樹脂系膜としては、例えば、Nafion（登録商標）膜（Du Pont社、米国特許第4,330,654号）、Dow（登録商標）膜（Dow Chemical社、特開平4-366137号）、Aciplex（登録商標）膜（旭化成工業（株）社、特開平6-342665号）、Flemion（登録商標）膜（旭硝子（株）社）等が知られている。

【0007】これらフッ素樹脂系膜は、燃料電池が使用される湿潤常態化において、130℃近辺にガラス転移温度（Tg）を有しているといわれ、この温度近辺より、いわゆるクリープ現象が起こり、その結果、膜中のプロトン伝導構造が変化し、安定的なプロトン伝導性能が発揮できず、さらには膜が膨潤形態に変成し、ゼリー状となって非常に破損しやすくなり、燃料電池の故障につながる。また高温湿潤状態では、スルホン酸基の脱離が起こり、プロトン伝導性能が大きく低下する。以上のような理由により、現在使用されている安定的に長期使用可能な最高温度は通常80℃とされている。

【0008】燃料電池は、その原理において化学反応を用いているため、高温で作動させる方がエネルギー効率が高くなる。すなわち、同じ出力を考えれば、高温で作動可能な装置の方が、より小型で軽量にすることができる。また、高温で作動させると、その排熱をも利用する

ことができるため、いわゆるコジェネレーション（熱電併給）が可能となり、トータルエネルギー効率は飛躍的に向上する。従って、燃料電池の作動温度は、ある程度高い方がよいとされ、通常、100℃以上、特に120℃以上が好ましいとされている。

【0009】また、供給される水素が十分に精製されていない場合、アノード側に使用されている触媒が、燃料の不純物（たとえば一酸化炭素）により活性を失う場合があり（いわゆる触媒被毒）、PEFCの寿命を左右する大きな課題となっている。この触媒被毒に関しても、高温で燃料電池を作動させることができれば回避できることが知られており、この点からも燃料電池はより高温で作動させることが好ましいといえる。さらに、より高温での作動が可能となると、触媒自体も従来使用されている白金などの貴金属の純品を使用する必要がなく、種々金属の合金を使用することが可能となり、コストの面、あるいは資源の面からも非常に有利である。

【0010】また、直接燃料型燃料電池では、現在、燃料から直接、効率よくプロトンと電子を抽出する種々の検討が行われているが、十分な出力を得るためには、低温では困難であり、高温（たとえば150℃以上）では可能性があると考えられている。このように、PEFCは、種々の面からより高温で作動させることが好ましいとされているにもかかわらず、プロトン伝導性膜の耐熱性が前述の通り80℃までであるため、作動温度も80℃までに規制されているのが現状である。

【0011】また、燃料電池作動中に起こる反応は、発熱反応であり、作動させると、PEFC内の温度は自発的に上昇する。しかしながら、プロトン伝導性膜は、80℃程度までの耐熱性しか有しないため、80℃以上にならないようにPEFCを冷却する必要がある。冷却は、通常水冷方式がとられ、PEFCのセパレータ部分にこのような冷却の工夫が入れられる。このような冷却手段をとると、PEFCが装置全体として大きく、重くなり、PEFCの本来の特徴である小型、軽量という特徴を十分に生かすことができない。特に、作動限界温度が80℃とすると、冷却手段として最も簡易な水冷方式では、効果的な冷却が困難である。もし、100℃以上の作動が可能であると、水の蒸発熱として効果的に冷却することができ、更に水を還流させることにより、冷却時に用いる水の量を劇的に低減できるため、装置の小型化、軽量化が達成できる。特に、車両のエネルギー源として用いる場合には、80℃で温度制御する場合と、100℃以上で温度制御する場合とを比較すれば、ラジエータ、冷却水の容量が大きく低減できることから、100℃以上で作動可能なPEFC、すなわち100℃以上の耐熱性があるプロトン伝導性膜が強く望まれている。

【0012】以上のように、発電効率、コジェネレーション効率、コスト・資源の面、冷却効率など、種々の面でPEFCの高温作動、すなわちプロトン伝導性膜の高

温耐熱が望まれているにもかかわらず、十分なプロトン伝導性と耐熱性を併せ持つプロトン伝導性膜は存在していない。

【0013】このような背景のもと、PEFCの運転温度を上昇させるために、これまで、種々の耐熱性のあるプロトン伝導性材料が検討され、提案されている。代表的なものとしては、従来のフッ素系膜の代わりとなる耐熱性の芳香族系高分子材料があり、例えば、ポリベンズイミダゾール（特開平9-110982号）、ポリエーテルスルホン（特開平10-21943号、特開平10-45913号）、ポリエーテルエーテルケトン（特開平9-87510号）等が挙げられる。これらの芳香族系高分子材料は、高温時における構造変化が少ないという利点があるが、一方、芳香族に直接スルホン酸基、カルボン酸基などを導入したものが多く、この場合には、高温において顕著な脱スルホン、脱炭酸が起こる可能性が高く、高温作動膜としては好ましくない。

【0014】また、これらの芳香族系高分子材料は、フッ素樹脂系膜のように、イオンチャネル構造などをとらない場合が多く、その結果、水が存在すると膜全体が強く膨潤する傾向があり、この乾燥状態と湿潤状態での膜サイズの変化のため、膜-電極接合体の接合部に応力がかかり、膜と電極の接合部がはがれたり、膜が破れたりする可能性が高く、更に、膨潤による膜の強度低下で膜破損が起こる可能性があるという問題がある。さらに、芳香族系高分子材料は、乾燥状態ではいずれも極めて剛直な高分子化合物であるため、膜-電極接合体形成の際、破損等の可能性が高いという問題がある。

【0015】一方、プロトン伝導性材料としては、次のような無機材料も提案されている。例えば、南らは、加水分解性シリル化合物中に種々の酸を添加することにより、プロトン伝導性の無機材料を得ている（Solid State Ionics 74（1994）、第105頁）。しかしながら、これらの無機材料は、高温でも安定的にプロトン伝導性を示すが、薄膜とした場合には、割れやすく、取り扱いや膜-電極接合体作製が困難であるという問題がある。

【0016】そして、こうした問題を克服するために、例えば、プロトン伝導性の無機材料を粉砕してエラストマーと混合する方法（特開平8-249923号）、スルホン酸基含有高分子と混合する方法（特開平10-69817号）等が試みられているが、これらの方法は、いずれもバインダーの高分子物質が無機架橋体とが混合されただけであるため、基本的な熱物性は高分子物質単独と大きな差がなく、高温領域では高分子物質の構造変化が起こり、安定的なプロトン伝導性を示さず、しかも多くの場合、プロトン伝導性も高くない。

【0017】以上のように、従来の固体高分子型燃料電池における問題点を改善するために、種々の電解質膜材料についての研究開発が行われてきたにもかかわらず、

これまでのところ、高温（例えば100℃以上）で十分な耐久性を有し、機械的性能等の諸物性を満足したプロトン伝導性膜は未だ存在しないのが現状であった。

【0018】他方、水素に代えてメタノールを燃料として用いる直接メタノール型燃料電池（以下、DMFCと略称する場合がある）では、メタノールが直接膜に接することになる。現在用いられているNafion（登録商標）膜などのスルホン化フッ素樹脂系膜では、膜とメタノールの親和性が高く、膜がメタノールを吸収することにより極度に膨潤、場合によっては溶解し、燃料電池の故障の原因となる。また、メタノールは酸素極側に漏れ出し、燃料電池の出力が大きく低下する。これは芳香環含有の電解質膜でも共通した課題である。このように、DMFCにおいても効率的かつ耐久性を有した膜が現在のところ存在していない。

【0019】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、こうした従来の固体高分子型燃料電池における問題点を鑑み、耐熱性や耐久性に優れ、しかも高温でも優れたプロトン伝導性を示し、同時に、直接メタノール、メタン、プロパンなどの燃料を供給する直接燃料型燃料電池にも供されるプロトン伝導性膜とその製造方法を提供することにある。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、プロトン伝導性膜の構成成分として、金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体と、繊維材料と、さらに好ましくはプロトン伝導性付与剤とからなる特定の3成分を組み合わせると、耐熱耐久性、耐熱耐湿寸法安定性、耐膨潤性に優れたプロトン伝導性膜材料が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0021】すなわち、本発明の第1の発明によれば、金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体（A）および繊維材料（B）からなるプロトン伝導性膜からなるプロトン伝導性膜が提供される。

【0022】また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、前記3次元架橋構造体（A）が、ケイ素-酸素結合を形成する熱硬化性材料から構成されることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0023】さらに、本発明の第3の発明によれば、第2の発明において、前記ケイ素-酸素結合を形成する熱硬化性材料が、アルコキシシラン類であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0024】また、本発明の第4の発明によれば、第3の発明において、前記アルコキシシラン類が、次の化学式（1）で表される化合物であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0025】

【化3】

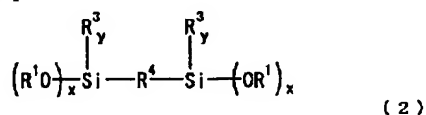


(式中、 $R^1$ は炭素数4以下のアルキル基を、 $R^2$ は炭素数1以上の有機基を表し、 $m$ 、 $n$ はいずれも1~3の整数である。ただし、 $m+n=4$ であり、 $m$ が2または3のとき、 $R^2$ は異なる有機基の混合体であってもよい。)

【0026】さらに、本発明の第5の発明によれば、第3の発明において、前記アルコキシシラン類が、次の化学式(2)で示される化合物であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0027】

【化4】



(式中、 $R^1$ 、 $R^3$ は炭素数4以下のアルキル基を、 $R^4$ は炭素数20以下の炭化水素基を表し、 $x$ は1~3の整数、 $y$ は0~2の整数である。ただし、 $x+y=3$ であり、 $y$ が2のとき、 $R^3$ は異なるアルキル基の混合体であってもよい。)

【0028】また、本発明の第6の発明によれば、第1の発明において、前記金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(A)および繊維材料(B)に加えて、プロトン伝導性付与剤(C)を含有することを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0029】また、本発明の第7の発明によれば、第6の発明において、前記伝導性付与剤(C)が、無機酸であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0030】また、本発明の第8の発明によれば、第7の発明において、前記無機酸が、ヘテロポリ酸であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0031】さらに、本発明の第9の発明によれば、第8の発明において、前記ヘテロポリ酸が、リンタングステン酸、ケイタングステン酸、またはリンモリブデン酸から選ばれる少なくとも1種の化合物であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0032】さらに、本発明の第10の発明によれば、第1の発明において、前記繊維材料(B)が、ガラス繊維であることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0033】さらにまた、本発明の第11の発明によれば、第10の発明において、前記ガラス繊維が、耐アルカリ性ガラスまたは耐酸性ガラスから構成されることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0034】また、本発明の第12の発明によれば、第10の発明において、前記ガラス繊維が、抄造法により製造されたガラス繊維紙であることを特徴とするプロト

ン伝導性膜が提供される。

【0035】また、本発明の第13の発明によれば、第12の発明において、前記ガラス繊維紙が、300ミクロン以下の厚みを有することを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

【0036】さらに、本発明の第14の発明によれば、第13の発明において、前記ガラス繊維紙の両面の最上内部に、2つの電極が形成されることを特徴とするプロトン伝導性膜が提供される。

10 【0037】さらにまた、本発明の第15の発明によれば、第1~14のいずれかの発明において、前記金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(A)を形成する液状物質と、選択的にプロトン伝導性付与剤(C)とを混合して原料混合液を調製する第1の工程、得られた原料混合液を繊維材料(B)に含浸する第2の工程、および含浸された繊維材料(B)をゾル-ゲル反応により硬化させる第3の工程を含むことを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。

【0038】

20 【発明の実施の形態】以下、本発明のプロトン伝導性膜およびその製造方法について、各項目毎に詳細に説明する。

【0039】1. 金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(A)

前述したように、燃料電池は高温作動により、よりエネルギー効率が高まり、好ましい。ここで、膜は作動温度(例えば100~150℃程度)に近い温度で変形や変質するものは好ましくない。この意味で、本発明においては、硬化材料、すなわち金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(A)を用いることとした。

30 【0040】金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(A)は、原料の硬化性材料を硬化させることによってえられる。硬化性材料としては、熱により硬化する熱硬化性材料、光により硬化する光硬化性材料、2液を混合することにより硬化する反応硬化性材料などが知られているが、このうち、取り扱いが容易で、熱安定性が高いことを勘案すると、熱硬化性材料がもっとも好ましく用いることが出来る。ここで、熱硬化性材料とは、加熱することにより結合を形成することが可能な官能基を1分子中に2以上有するものである。熱硬化性材料は加熱により結合形成し、いわゆる3次元架橋構造を形成する。

【0041】従来の非硬化型樹脂を用いたプロトン伝導性膜は、熱可塑性を有するフッ素系樹脂等を用いており、いずれも非架橋樹脂を用いている限り、軟化やクリープ現象が生じ、高温で使用すると樹脂が変性や構造変化を起こし、性能が低下する。

50 【0042】一方、本発明の金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(A)を有している熱硬化材料を用いたプロトン伝導性膜は、これらの軟化、クリープ等が起こらず、耐熱性が大きく向上する。また、メタノールを改

質せず、そのまま燃料として用いる直接メタノール型燃料電池においては、例えば最も一般的に用いられているスルホン化フッ素系樹脂膜では、高温で作動させると、高温のメタノールにより、樹脂が膨潤あるいは溶解し、性能が低下するばかりではなく、燃料電池の故障につながる。一方、架橋構造を有している場合には、膨潤は比較的少なく溶解しないことから良好に用いることが出来る。

【0043】このような熱硬化性材料としては、一般的に用いられている熱硬化性の材料を用いることができる。ここで、熱硬化性材料としては、10℃以上、300℃以下で硬化することが好ましく、工程簡略化のためには、50℃以上、200℃以下で硬化することがより好ましい。具体例としては例えば、エポキシ基と、アミノ基、水酸基、カルボン酸基などの反応によるいわゆるエポキシ樹脂；水酸基とイソシアナート基の反応によるウレタン樹脂；水酸基と、水酸基、アミノ基等の反応によるアルキド樹脂；ラジカルで結合可能なビニル基やアクリル基などを有する材料と、熱によりラジカルを発生するラジカル開始剤の組み合わせによる架橋性樹脂；アルコキシシリル基など金属アルコキシドやハロゲン化金属と酸、水の加水分解縮合による *sol-gel* 反応性材料などがあげられる。これ以外でも、熱によりいわゆる3次元架橋構造を形成するものであれば使用することができる。

【0044】この中でも、酸（プロトン）に対する安定性、耐熱性を勘案すると、金属アルコキシドやハロゲン化金属の加水分解、縮合反応によって金属-酸素結合による3次元架橋構造体を形成する、いわゆる *sol-gel* 反応材料が特に好ましく用いることが出来る。ここで、金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体（A）とは、ケイ素、チタン、ジルコニウム、アルミニウム等の金属元素と酸素とからなる金属酸化物が形成する3次元架橋構造体を意味する。これらを形成する *Sol-gel* 反応とは、アルコキシ基やハロゲンを有する金属化合物（ブリカーサー）の加水分解、縮合反応である。

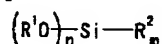
【0045】ここで使用される金属化合物とは、例えばテトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ *n*-プロポキシシラン、テトラ *n*-ブトキシシランなどのアルコキシシラン類、テトラクロロシランなどのハロゲン化シラン類、テトラエトキシチタン、テトラ *n*-イソプロポキシチタン、テトラ *n*-ブトキシチタン及びその重合体などのアルコキシチタン類、アルミニウムトリエトキシド、アルミニウムトリ *n*-ブトキシド、アルミニウムトリ *n*-プロポキシド及びその重合体などのアルコキシアルミニウム類、ジルコニア、あるいはアルミニウムの錯体、及び、アルコキシ金属、ハロゲン化金属などのアルキル化物などであるが、これに限定されるものではなく、金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体（A）を加水分解、縮合反

応にて形成する反応で有れば特に制限されない。

【0046】これら、金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体（A）の中でも、反応制御が容易で、また、安価に大量に入手が可能な、ケイ素-酸素結合による3次元架橋構造体が特に好ましい。さらに、ケイ素-酸素結合を有する3次元架橋構造体（A）を *sol-gel* 反応により形成するブリカーサーとしては、特に汎用で用いられるテトラエトキシシラン、テトラメトキシシランが大量かつ安価に入手可能であり、反応制御も容易で好ましい。また、アルコキシシラン化合物において、一部をアルキル基で置換していても良い。具体的には、化学式（1）で示した構造が好ましい。

【0047】

【化5】



（1）

（式中、 $R^1$ は炭素数4以下のアルキル基を、 $R^2$ は炭素数1以上の有機基を表し、 $m$ 、 $n$ はいずれも1～3の整数である。ただし、 $m+n=4$ であり、 $m$ が2または3のとき、 $R^2$ は異なる有機基の混合体であってもよい。）

【0048】化学式（1）で表される化合物の具体例としては、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ *n*-プロポキシシラン、テトラ *n*-ブトキシシランなどのアルコキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、プロピルトリエトキシシラン、ブチルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、ヘキシルトリエトキシシラン、オクチルトリエトキシシラン、デシルトリエトキシシラン、ドデシルトリエトキシシラン、オクタデシルトリエトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジイソプロポキシシラン、ジメチルジ *n*-プロポキシシラン、ジメチルジ *n*-ブトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシラン、メチルフェニルジメトキシシラン、エチルフェニルジメトキシシラン、トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシラン、トリエチルメトキシシラン、トリエチルエトキシシラン、トリメチルイソプロポキシシラン、トリメチル *n*-プロポキシシラン、トリメチル *n*-ブトキシシラン、及びこれらのメトキシ体、プロポキシ体、ブトキシ体等があげられる。また、アルキル基の部分に、水酸基、スルホン基、リン酸基等種々の置換基を有していても良い。これらの材料は市販されており、容易に入手可能である。

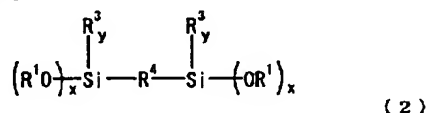
【0049】また、有機化合物中に、アルコキシシリル基を2以上有するブリカーサーを用いると、*sol-gel* 反応により有機無機複合架橋が生じ、適度な可とう



性と適度なガスやイオンの透過性を有することができる為、好ましい。このようなアルコキシシリル基を2以上有する有機ポリカーサーとしては、化学式(2)に示した構造のビス(アルキルアルコキシシラン)ヒドロカーボンが好適に用いることができる。これは、分子内に $-R^4-$ で表される2価の炭素原子含有構造体を有しており、これが適度な可とう性と適度なガスやイオンの透過性を3次元架橋構造体(A)に付与することができるので、本発明のプロトン伝導性膜の性能を更に向上させることができる。

【0050】

【化6】



(式中、 $R^1$ 、 $R^3$ は炭素数4以下のアルキル基を、 $R^4$ は炭素数20以下の炭化水素基を表し、 $x$ は1~3の整数、 $y$ は0~2の整数である。ただし、 $x+y=3$ であり、 $y$ が2のとき、 $R^3$ は異なるアルキル基の混合体であってもよい。)

【0051】化学式(2)であらわされる化合物の具体例としては、ビス(トリエトキシシリル)エタン、ビス(トリエトキシシリル)ブタン、ビス(トリエトキシシリル)ヘキサン、ビス(トリエトキシシリル)オクタン、ビス(トリエトキシシリル)ノナン、ビス(トリエトキシシリル)デカン、ビス(トリエトキシシリル)ドデカン、ビス(トリメエキシシリル)テトラドデカン、ビス(トリメトキシシリル)エタン、ビス(トリメトキシシリル)ブタン、ビス(トリメトキシシリル)ヘキサン、ビス(トリメトキシシリル)オクタン、ビス(トリメトキシシリル)ノナン、ビス(トリメトキシシリル)デカン、ビス(トリメトキシシリル)ドデカン、ビス(トリメトキシシリル)テトラドデカン、ビス(メチルジエトキシシリル)エタン、ビス(メチルジエトキシシリル)ブタン、ビス(メチルジエトキシシリル)ヘキサン、ビス(メチルジエトキシシリル)オクタン、ビス(メチルジエトキシシリル)ノナン、ビス(メチルジエトキシシリル)デカン、

【0052】ビス(メチルジエトキシシリル)ドデカン、ビス(メチルジエトキシシリル)テトラドデカン、ビス(メチルジメトキシシリル)エタン、ビス(メチルジメトキシシリル)ブタン、ビス(メチルジメトキシシリル)ヘキサン、ビス(メチルジメトキシシリル)オクタン、ビス(メチルジメトキシシリル)ノナン、ビス(メチルジメトキシシリル)デカン、ビス(メチルジメトキシシリル)ドデカン、ビス(メチルジメトキシシリル)テトラドデカン、ビス(ジメチルエトキシシリル)エタン、ビス(ジメチルエトキシシリル)ブタン、ビス(ジメチルエトキシシリル)ヘキサン、ビス(ジメチル

エトキシシリル)オクタン、ビス(ジメチルエトキシシリル)ノナン、ビス(ジメチルエトキシシリル)デカン、ビス(ジメチルエトキシシリル)ドデカン、ビス(ジメチルエトキシシリル)テトラドデカン、ビス(ジメチルメトキシシリル)エタン、ビス(ジメチルメトキシシリル)ブタン、ビス(ジメチルメトキシシリル)ヘキサン、ビス(ジメチルメトキシシリル)オクタン、ビス(ジメチルメトキシシリル)ノナン、ビス(ジメチルメトキシシリル)デカン、ビス(ジメチルメトキシシリル)ドデカン、ビス(ジメチルメトキシシリル)テトラドデカン、ビス(メチルジメトキシシリル)ベンゼン、ビス(メチルジエトキシシリル)ベンゼン、ビス(エチルジメトキシシリル)ベンゼン、ビス(エチルジエトキシシリル)ベンゼン、ビス(ジメチルメトキシシリル)ベンゼン、ビス(ジメチルエトキシシリル)ベンゼン、

【0053】ビス(ジエチルメトキシシリル)ベンゼン、ビス(ジエチルエトキシシリル)ベンゼン、ビス(トリメトキシシリル)ベンゼン、ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン、ビス(メチルジメトキシシリル)ヘキサジメチルシロキサン、ビス(メチルジエトキシシリル)オクタジメチルシロキサン、ビス(エチルジメトキシシリル)エチル)デカジメチルシロキサン、ビス(エチルジエトキシシリル)ヘキサジメチルシロキサンジエチレン、ビス(ジメチルメトキシシリル)オクタメチルフェニルシロキサンジエチレン、ビス(ジメチルエトキシシリル)デカジメチルシロキサンジエチレン、ビス(ジエチルメトキシシリル)オクタジメチルシロキサンジヘキサメチレン、ビス(ジエチルエトキシシリル)デカメチルフェニルシロキサンジトリメチレン、ビス(トリメトキシシリル)テトラデカジメチルシロキサンジヘキサメチレン、ビス(トリエトキシシリル)ノナメチルフェニルシロキサンジペンタメチレン、及びこれらの化合物のアルコキシ基の一部をメトキシ基、 $n$ -プロポキシ基、イソプロポキシ基、ブトキシ基などの他のアルコキシ基で置換した化合物が挙げられる。これらの材料は、Gelest社等で市販されており、容易に入手でき、また、相当する骨格を有し両末端に不飽和結合を有する有機原料から、塩化白金酸触媒などを使用したヒドロシリル化反応を用いることにより、得ることが出来る。本発明においては、3次元架橋構造体を形成させるため、1分子中にアルコキシ基を3個以上有する化学式(1)または化学式(2)で表される化合物を単独又は混合して用いることが必要であり、その一部を1分子中にアルコキシ基を1個又は2個有する化学式(1)または化学式(2)で表される化合物で置換してもよい。

【0054】2. 繊維材料(B)

さて、上記した成分すなわち金属-酸素結合による3次元架橋構造体、及びこの3次元架橋構造体と伝導性付与剤とで構成される材料は、それだけでは、薄膜化した場

合に、強度不足になる。たとえば、燃料電池に必要とされる差圧に耐えきれず、膜に割れを生じてしまう。また、乾湿や温度変化による寸法差に耐えられずわれを生じてしまう。これらを防ぐために強度の大きい繊維材料(B)を内部に含ませる必要がある。繊維材料(B)としては、燃料電池内部の高い温度および高い酸濃度に対する耐久性を有する必要がある。この厳しい環境に耐えうる材料として、ポリテトラフルオロエチレンに代表されるフッ素樹脂、およびガラスを選定した。

【0055】さらに本発明では、金属-酸素結合による3次元架橋構造体(A)との接着性に優れるガラス繊維を特に好ましい材料として選定した。ガラスとしては、燃料電池内部の高い酸濃度に耐えるために、通常のEガラスよりも高い耐久性をもつ耐アルカリガラスおよび耐酸性ガラスを用いることが好ましい。ガラスとは一般に、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 等を主成分とした無機材料で、通常、軟化温度をさげるために $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ などのアルカリ成分が配合される。耐アルカリガラスは、アルカリの移動をとめるために、 $\text{Ca}_2\text{O}$ 成分が入ることもあり、さらには $\text{Na}_2\text{O}-\text{ZrO}_2$ ( $\text{TiO}_2$ )- $\text{SiO}_2$ 系に代表される化学式をもつガラスのことを指す。この化学式中で、 $\text{ZrO}_2$ の比率が多いほど耐アルカリ性が高まるといわれている。一方、耐酸性ガラスとしては、上記した $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ などのアルカリ成分の比率が小さいものが好ましい。たとえば主に、 $\text{SiO}_2$ で構成される石英ガラスや、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 等を主成分とするほう珪酸ガラスが好適に使用される。

【0056】ガラス繊維の長さに関しては、長繊維、短繊維の区別は明確な数値としてはないが、10mm以上の長さを有する長繊維を用いることが、強化効率の点から好ましい。上限の設定はとくにない。また、ガラス繊維径としては、5~20 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは、9~13 $\mu\text{m}$ の範囲のものをを用いることが好ましい。5 $\mu\text{m}$ 以下のものは、製造中に空气中に舞い上がることが多く、且つ、一般に人間の血管中に容易に入りこみ、健康を害する可能性が高いと言われている。また、20 $\mu\text{m}$ 以上のものは皮膚への刺激が極端に大きいことのほかに、後述する抄造工程でうまく分散ができず不均一な分布をつくりやすい。

【0057】ガラス繊維は、短繊維ならば一般に上記した金属-酸素結合による3次元架橋構造体の原材料や伝導性付与剤とともに配合して攪拌することで、均一に分散できるが、長繊維としては、あらかじめ薄膜状に分散した形態にしておかなければ、本発明のプロトン伝導性膜のなかに均一に配置することはできない。以下、ガラス繊維の形態を説明する。

【0058】本発明のプロトン伝導性膜の厚みは、一般に30~300 $\mu\text{m}$ 、より好ましくは50~100 $\mu\text{m}$ であることが好ましい。30 $\mu\text{m}$ 以下では、極端に耐久

性がおち、ピンホール等の欠陥が生じやすい。300 $\mu\text{m}$ 以上では、膜の伝導抵抗が大きくなり燃料電池電解質膜として不適である。

【0059】上記したプロトン伝導性膜の厚みの制約を考慮した上で、ガラス繊維の供給形態を選定した場合には、織布形態、不織布形態、そして抄造によるガラス繊維紙としての形態の3種類があげられる。この中で、厚み、および、ガラス繊維の均一分散性の上からガラス繊維紙が特に好ましい形態として挙げられる。ガラス繊維紙とは、上記した長さ10~50mm、直径5~20 $\mu\text{m}$ のガラス繊維を、界面活性剤を含んだ水中に均一に分散させた後、網によりすくい取るいわゆる抄造法を用い、薄膜状とした後に、ガラス繊維の折り重なり部分をバインダーで固めた材料である。バインダーとしては、エポキシ樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、アクリル樹脂等の各種接着用樹脂が用いられる。

【0060】ガラス繊維紙の厚みとしては、上記した制約により300 $\mu\text{m}$ 以下であることが必要であり、より好ましくは200 $\mu\text{m}$ 以下である。また、最低値は50 $\mu\text{m}$ 以上、より好ましくは100 $\mu\text{m}$ 以上である。50 $\mu\text{m}$ 以下では、ガラス繊維の数が少なすぎて強化効率が著しく落ちてしまう。ガラス繊維紙の目付量( $\text{m}^2$ あたりの重量)としては、上記、厚みに関係するが、10~50 $\text{g}/\text{m}^2$ 、好ましくは15~25 $\text{g}/\text{m}^2$ である。理由は上記と同一である。さて、上記した15~25 $\text{g}/\text{m}^2$ の範囲のガラス繊維紙の厚みは、150~200 $\mu\text{m}$ 程となり、そのガラス繊維紙の全体に、金属-酸素結合による3次元架橋構造体(A)とプロトン伝導性付与剤(C)が含まれているプロトン伝導性膜は、上記したプロトン伝導性膜のより好ましい範囲の上限を越えているので、プロトン伝導性膜の伝導率を向上させるためには、金属-酸素結合による3次元架橋構造体と伝導性付与剤で構成される材料の含浸度を制御して、その部分の厚みを上記したプロトン伝導性膜のより好ましい厚みの範囲、すなわち、50~100 $\mu\text{m}$ にすることが好ましい。

【0061】3. プロトン伝導性付与剤(C)  
一般に、プロトン伝導性膜に用いる電解質膜物質は100ミクロン程度の厚みをプロトン伝導する必要があるため、 $10^{-1}\text{S}/\text{cm}$ 以上の高いプロトン伝導性を示すことが好ましいとされているので、上記金属-酸素結合による3次元架橋構造体(A)中にスルホン基、りん酸基等の酸性基が含まれない場合には、プロトン伝導性付与剤(C)を加えることが好ましい。プロトン伝導性付与剤(C)としては、特に高温で作動する場合には、プロトン伝導性膜から散逸しないものが好ましい。このようなプロトン伝導性付与剤(C)は、分子サイズが大きい、上記金属-酸素結合による3次元架橋構造体(A)と相互作用あるいは結合するものが望ましい。上記金属-酸素結合による3次元架橋構造体(A)と結合するも

のとしては、たとえばリン酸、スルホン酸等を有し、且つ架橋反応基、例えばアルコキシシリル基など加水分解性シリル基等を有する化合物を用いることができる。

【0062】プロトン伝導性付与剤(C)としては、プロトンを放出するいわゆる酸化合物(無機酸)が用いられるが、具体例としてリン酸、硫酸、スルホン酸、カルボン酸、ホウ酸、ヘテロポリ酸、及びそれらの誘導体等が挙げられる。特に、ヘテロポリ酸は、金属-酸素結合による3次元架橋構造体(A)と相互作用し、分子サイズが大きく物理的に架橋構造内に閉じこめられ、金属-酸素結合による3次元架橋構造体からの酸の散逸を防ぐことができるので好ましい。また、金属-酸素結合による3次元架橋構造体の組成物にシリカ微粒子やアルコキシシリル基を有する場合には、これらとのイオンの相互作用により、更に散逸は防止される。ヘテロポリ酸の例としては、ケギン構造、ドーソン構造を有し、強い酸性を示すものならば特に限定されないが、安定性の面などからリンタングステン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸などが好ましい。

【0063】4. プロトン伝導性膜及びその製造方法  
本発明のプロトン伝導性膜は、アノードで生じたプロトンをカソード側に伝える役目を担い、高い出力(すなわち高い電流密度)を得るために、プロトン伝導を十分な量、高速に行うことができ、また、プロトンを伝導するだけではなく、アノードとカソードの電気絶縁をする絶縁膜としての役割と、アノード側に供給される燃料がカソード側に漏れないようにする燃料バリア膜としての役割も併せ持ち、耐熱性・耐薬品性が高く、高温でも安定的に機能することができ、高温動作に対応した燃料電池、及び直接メタノール型燃料電池を提供することができる。本発明のプロトン伝導性膜の製造方法としては、金属-酸素結合を有する3次元架橋構造体(A)を形成する液状物質と、選択的にプロトン伝導性付与剤(C)とを混合して原料混合液を調製する第1の工程、得られた原料混合液を繊維材料(B)に含浸する第2の工程、および含浸された繊維材料(B)をゾルーゲル反応により硬化させる第3の工程を含むことを特徴とするプロトン伝導性膜の製造方法が提供される。上記の混合液体には、必要に応じて有機溶剤を用いることによって、系の粘度を調整し、ガラス繊維紙に塗布し易くすることができる。

【0064】かかる有機溶剤としては、プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、アニソール、テトラヒドロフラン、エチレングリコールジエチルエーテルのようなエーテル系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミルのようなエステル系溶剤、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、アセトフェノンなどのケトン系溶剤、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、2-メトキシエタノール、2-エトキシエタノール、2-ブトキシエタノール、エチレングリ

コール、プロピレングリコールのようなアルコール系溶剤、ヘキサメチルジシロキサン、テトラメチルジフェニルジシロキサン、オクタメチルトリシロキサン、デカメチルトetraシロキサンなどの鎖状シロキサン系溶剤、ヘキサメチルシクロトリシロキサン、オクタメチルシクロテトラシロキサン、ヘプタメチルビニルシクロテトラシロキサン、デカメチルシクロペンタシロキサンなどの環状シクロシロキサン系溶剤等が例示される。

【0065】また、上記のアルコキシ基を有する液状化合物を加水分解し、3次元架橋構造体(A)を得るために、必要に応じて、触媒を用いてもよい。かかる触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸のような無機酸、無水酢酸、氷酢酸、プロピオン酸、クエン酸、安息香酸、ギ酸、酢酸、シュウ酸、p-トルエンスルホン酸のような有機酸、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシランのようなクロロシラン、エチレンジアミン、トリエタノールアミン、ヘキシルアミン、リン酸ドデシルアミン、ジメチルヒドロキシアミン、ジメチルヒドロキシアミン、ジエチルヒドロキシアミンのような有機塩類、オクタン酸鉄、ナフテン酸鉄、オクタン酸コバルト、オクタン酸マンガン、ナフテン酸スズ、オクタン酸鉛のような有機酸金属塩、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズジオクトエート、ジブチルスズジラウレート、ジメチルスズモノオレエート、ジブチルスズジメトキシド、酸化ジブチルスズのような有機スズ化合物、ベンジルトリエチルアンモニウムアセテートなどのような第4級アンモニウム塩等が例示される。

【0066】5. 電極および膜-電極接合体  
上記のように、金属-酸素結合による3次元架橋構造体(A)、あるいはこの3次元架橋構造体(A)とプロトン伝導性付与剤(C)とで構成される材料の含浸度を制御した場合には、ガラス繊維紙の両面に空間部が生じることになり、燃料電池の電極との間の接触がわるくなってしまう。そこで、この場合には、上記空間部分をなくするように予め、電極材料を接合しておく必要がある。つまりガラス繊維紙の厚み内にて、膜-電極接合体(いわゆるMEA)を構成する必要がある。膜-電極接合体の役割としては、単純に膜と電極を接着するだけではなく、膜、電極、触媒をそれぞれ適度に結びつける、いわゆる3相界面を形成する必要がある。即ち、水素などの燃料が触媒に到達するのを妨げることなく、触媒下で生じたプロトンを膜に伝達し、同じく触媒下で生じた電子を電極に伝達する機能が必要である。

【0067】このうち、燃料の触媒面への到達は、触媒上に接着剤が完全に被覆されないように調製するか、接着剤がガス透過の大きな妨げとならない程度の適度な薄さとなるように、接着剤塗布時の極性、濃度、粘度を調整することにより達成できる。電子の電極への伝達は、通常、触媒を、触媒に対して十分に大きいカーボンブラックなどの電子伝導性物質に担持することにより、電極

との電子伝導の接続が形成され、伝達可能とする。一方、プロトンを通膜に伝達するためには、接着剤組成物がプロトン伝導性を有していることが必要である。ここで、接着剤組成物の伝導度は、 $10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上のプロトン伝導性を有することが好ましく、 $10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上のプロトン伝導性を有することがより好ましい。

【0068】一般に、電解質膜物質は $100 \mu\text{m}$ 程度の厚みをプロトン伝導する必要があるため、 $10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上の高いプロトン伝導性を示すことが好ましいとされているが、接着剤は電極と触媒の間のごく短距離をプロトン伝導するため、 $10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上のプロトン伝導性があれば極端な抵抗増大はさけることができ、さらに $10^{-3} \text{ S/cm}$ 以上のプロトン伝導性があれば、伝導性は十分に確保できる。接着剤にプロトン伝導性を付与するためには、プロトン伝導性を有する官能基を有する材料、あるいはプロトン伝導性を有する材料を添加すればよい。ここでプロトン伝導性を有する官能基としては、スルホン酸、硫酸、リン酸、ホスホン酸などの無機酸あるいはこれらの基を有する化合物が好ましい。これらの酸は、接着剤組成物に混合しても良いし、接着剤組成物の構成体に対して結合していても良い。特に、接着剤に混合する場合には、接着剤中から散逸しないものが好ましい。このような無機酸は、分子サイズが大きいのか、接着剤組成物と相互作用あるいは結合するものが望ましい。接着剤組成物と結合するものとしては、たとえばリン酸、スルホン酸等を有し、且つ架橋反応基、例えばアルコキシシリル基など加水分解性シリル基等を有する化合物を用いることができる。

【0069】一方、接着剤組成物と相互作用する無機酸の一例として、ヘテロポリ酸がある。ヘテロポリ酸は分子サイズが大きく物理的に架橋構造内に閉じこめられ、接着剤からの酸の散逸を防ぐことが出来る。また、接着剤組成物にシリカ微粒子やアルコキシシリル基を有する場合には、これらとのイオンの相互作用により、更に散逸は防止される。ポリヘテロ酸の例としては、ケギン構造、ドーソン構造を有し、強い酸性を示すものならば特に限定されないが、安定性の面などからリンタングステン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸などがあげられる。本発明のプロトン伝導性膜は、その両面に形成される電極にも耐熱性が求められる。ここで、電極は一般的に炭素繊維からなる材料などが用いられ、本発明が目的とする $100 \sim 200^\circ\text{C}$ 程度の作動温度ではほとんど問題が生じない。

【0070】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき説明するが、本発明は、これにより何ら限定されるものではない。なお、実施例や比較例で使用する化合物、溶媒等は、全て市販品をそのまま用いた。また、作製されたプロトン伝導性膜の評価物性値は、それぞれ以下にまとめた評価法によるものである。

【0071】評価法

【0072】(1) 膜強度評価

プロトン伝導性膜を、2本の内径 $30 \text{ mm}$ の端面がなめらかな円筒間に挟み、両円筒の気圧差をコンプレッサーを用いて $0.5 \text{ 気圧}$ として、そのまま $10 \text{ 分間}$ 放置する。その後、膜の状態を顕微鏡で観察し、以下の評価を行う。

○ … 膜に亀裂やピンホールが認められない。

× … 膜に亀裂やピンホールが認められる。

10 【0073】(2) 低温プロトン伝導性評価

本発明のプロトン伝導性膜の両面にカーボンペースト (Conducting Graphite Paint: LADO RESEARCH INDUSTRIE S, INC.) を塗り、白金板と密着させた。この白金板に、電気化学インピーダンス測定装置 (ソラトロン社製、1260型) を用いて周波数 $0.1 \text{ Hz} \sim 100 \text{ kHz}$ の領域でインピーダンス測定し、イオン伝導性膜のプロトン伝導度を評価した。なお、上記測定では、サンプルは、電気的に絶縁された密閉容器中に支持され、水蒸気雰囲気 ( $95 \sim 100\% \text{ RH}$ ) で、温度コントローラーによりセル温度を室温から $160^\circ\text{C}$ まで変化させ、それぞれの温度でプロトン伝導度の測定を行った。代表値として、 $60^\circ\text{C}$ の測定値を示した。また、代表的な実施例については、 $140^\circ\text{C}$ での評価結果を示した。 $140^\circ\text{C}$ の測定においては、測定槽内を加圧 ( $5 \text{ 気圧}$ ) して測定を行った。

【0074】(3) 耐熱性評価

プロトン伝導性膜を、飽和水蒸気下、 $140^\circ\text{C}$ オートクレーブ中にて $5 \text{ 時間}$ 加熱した。加熱後の評価は、目視、及び、曲げ官能試験を実施した。

○ … 曲げ可能。

× … 曲げ不可能で容易に破断。又は、膜の分解・融解が起こる。

【0075】(4) 発電性能の評価

本発明の膜-電極接合体の発電性能を、電子負荷装置 (米国スクリプナー社製「890B」) 及びガス供給装置 (東洋テクニカ社製「FC-GAS-1」) を用いて、図1に示す要領で評価した。アノード17とカソード19よりなる評価用セルは、 $100^\circ\text{C}$ 以上では装置内を加熱する高温セルであり、水素ガス1、酸素ガス3は、窒素ガス2、4で希釈でき、ハブラー13、14および配管は、温度コントローラーによって放出した。セル温度を室温から $160^\circ\text{C}$ まで変化させ、それぞれの温度で本発明の膜-電極接合体18を用いたセルの発電性能を評価した。圧力は $100^\circ\text{C}$ 以上の場合は飽和水蒸気圧になるように加圧した。ガス流量は水素、酸素共に $5.00 \text{ ml/min}$ である。評価はセルと電子負荷装置20を接続し徐々に抵抗をかけ、電池自体の出力 ( $I-V$ 特性) を測定し、最大出力密度を計測した。代表値として $140^\circ\text{C}$ での測定値を示した。 $140^\circ\text{C}$ においては、

測定槽内を加圧（5 気圧）にして測定を行った。

#### 【0076】実施例 1

1, 8-ビス（トリエトキシシリル）オクタン（アヅマックス社製）7 g と（トリヒドロキシシリル）プロピルスルホン酸（GEL EST 社製）3 g とをイソプロピルアルコール 15 g に溶解した。この溶液を、ガラス繊維紙（オリベスト社製 APP-25、目付量 25 g/m<sup>2</sup>、厚み 210 μm、耐アルカリガラス使用）に、200 g/m<sup>2</sup>の量にてロール含浸を行った。その後、室温（20℃）にて 15 時間、60℃飽和水蒸気下にて 10 時間加熱し、膜の硬化を行った。上記、ロール含浸は、3 回繰り返した。得られたプロトン伝導性膜は、半透明であり、表面には、ガラス繊維に基づく 50 μm ほどの凹凸を有していた。測定前に、60℃流水にて 2 時間洗浄した。上記評価の（1）～（3）までは、このサンプルを用いて評価を行った。（4）の発電性能の評価に関しては、以下に述べる電極-膜接合体を評価に用いた。

【0077】上記したプロトン伝導性膜の両面に、テトラエトキシシラン 0.5 g、IPA 1.5 g 及び PWA（12-タングストリン酸）0.93 g を混合した液を 25 g/m<sup>2</sup>の量で塗り、さらに、両面に、白金担持カーボンブラック（TECIOA50S、田中貴金属）を 2 g/m<sup>2</sup>の量で積層し、さらにカーボンペーパー（東レ製、TGP-H-120）を圧縮ロールで粉碎したシート状物を 20 g/m<sup>2</sup>の量で積層した。その後、600 g/cm<sup>2</sup>の圧力を加え、60℃、12 時間で加熱することで電極-膜接合体を得た。こうして得られた両面に電極を積層したプロトン伝導性膜の全体の厚みは、210 μm であり、表面は、略平滑であった。これらを燃料電池用単セル（Electro Chem 社製）を用いて、図 2 に示すようにして、この膜-電極接合体 29 の両側にセパレータ 30 及び集電板 27 を配置し、ボルト 28 によりトルク 15 Kg-cm の締め付けて、単セルの固体高分子電解質電池を作製した。このように構成した固体高分子電解質型燃料電池の性能評価を、前記の評価法に従って実施した。

#### 【0078】実施例 2

1, 8-ビス（トリエトキシシリル）オクタン（アヅマックス社製）8 g をイソプロピルアルコール 15 g に溶解した。これとは別に、タングストリン酸・n 水和物（和光純薬社製）7 g をイソプロピルアルコール 15 g に溶解した。この両者を併せ、数分間攪拌した後、ガラス繊維紙（APP-25 オリベスト（株）製品 目付量 25 g/m<sup>2</sup>、厚み 210 μm、耐アルカリガラス使用）に、200 g/m<sup>2</sup>の量にてロール含浸を行った。その後、室温（20℃）にて 15 時間、60℃飽和水蒸気下にて 10 時間加熱し、膜の硬化を行った。上記、ロール含浸は、3 回繰り返した。得られたプロトン伝導性膜は、半透明であり、表面には、ガラス繊維に基づく 5

0 μm ほどの凹凸を有していた。測定前に、60℃流水にて 2 時間洗浄した。上記評価の（1）～（3）までは、このサンプルを用いて評価を行った。（4）の発電性能の評価に関しては、以下に述べる電極-膜接合体を評価に用いた。

【0079】上記したプロトン伝導性膜の両面に、テトラエトキシシラン 0.5 g、IPA 1.5 g 及び PWA（12-タングストリン酸）0.93 g を混合した液を 25 g/m<sup>2</sup>の量で塗り、さらに、両面に、白金担持カーボンブラック（TECIOA50S、田中貴金属）を 2 g/m<sup>2</sup>の量で積層し、さらにカーボンペーパー（東レ製、TGP-H-120）を圧縮ロールで粉碎したシート状物を 20 g/m<sup>2</sup>の量で積層した。その後、600 g/cm<sup>2</sup>の圧力を加え、60℃、12 時間で加熱することで電極-膜接合体を得た。こうして得られた両面に電極を積層したプロトン伝導性膜の全体の厚みは、210 μm であり、表面は、略平滑であった。これらを図 2 に示すような燃料電池用単セル（Electro Chem 社製）にトルク 15 Kg-cm の締め付け圧で挟み込んだ。評価結果は、表 1 に示した。

#### 【0080】実施例 3

実施例 2 において、1, 8-ビス（トリエトキシシリル）オクタンテトラエトキシシランの代わりにメチルトリエトキシシランを用いた以外は実施例 2 と同様にして電極-膜接合体を得た。評価結果は、表 1 に示した。

#### 【0081】実施例 4

1, 8-ビス（トリエトキシシリル）オクタン（アヅマックス社製）8 g をイソプロピルアルコール 15 g に溶解した。これとは別に、タングストリン酸・n 水和物（和光純薬社製）7 g をイソプロピルアルコール 15 g に溶解した。この両者を併せ、数分間攪拌した後、さらに、ガラス短繊維（チョップドストランド RES 25 カット長 25 mm 日本板ガラス製品）1 g を加え、数分間激しく攪拌してガラス短繊維を分散させた。離型紙の上に、200 g/m<sup>2</sup>の量にてナイフコータを用いて塗工を行った。その後、室温（20℃）にて 15 時間乾燥させた後、再度、200 g/m<sup>2</sup>の量にてナイフコータを用いて塗工を行った。この塗工を合計 3 回繰り返した後に、60℃飽和水蒸気下にて 10 時間加熱し、膜の硬化を行った。得られたプロトン伝導性膜は、半透明であり、表面は、凹凸が多く平滑性は低かった。測定前に、60℃流水にて 2 時間洗浄した。上記評価の（1）～（3）までは、このサンプルを用いて評価を行った。

【0082】（4）の発電性能の評価に関しては、以下に述べる電極-膜接合体を評価に用いた。上記したプロトン伝導性膜の両面に、テトラエトキシシラン 0.5 g、IPA 1.5 g PWA（12-タングストリン酸）0.93 g を混合した液を 25 g/m<sup>2</sup>の量で塗り、さらに、両面に、白金担持カーボンブラック（TECIOA50S、田中貴金属）を 2 g/m<sup>2</sup>の量で積層

し、さらにカーボンペーパー（東レ製、TGP-H-120）を圧縮ロールで粉砕したシート状物を  $20 \text{ g/m}^2$  の量で積層した。その後、 $600 \text{ g/cm}^2$  の圧力を加え  $60^\circ\text{C}$ 、12 時間で加熱することで電極-膜接合体を得た。こうして得られた両面に電極を積層したプロトン伝導性膜の全体の厚みは、 $230 \mu\text{m}$  であり、表面は、略平滑であった。これらを図 2 に示すような燃料電池用単セル（Electro Chem 社製）にトルク  $15 \text{ Kg-cm}$  の締め付け圧で挟み込んだ。評価結果は、表 1 に示した。

#### 【0083】実施例 5

1, 8-ビス（トリエトキシシリル）オクタン（アヅマックス社製） $8 \text{ g}$  をイソプロピルアルコール  $15 \text{ g}$  に溶解した。これとは別に、タングストリン酸・ $n$  水和物（和光純薬社製） $7 \text{ g}$  をイソプロピルアルコール  $15 \text{ g}$  に溶解した。この両者を併せ、数分間攪拌した後、ガラス繊維紙（RBP-060 オリベスト（株）製品 目付量  $60 \text{ g/m}^2$ 、厚み  $420 \mu\text{m}$ ）に、 $200 \text{ g/m}^2$  の量にてロール含浸を行った。その後、室温（ $20^\circ\text{C}$ ）にて 15 時間、 $60^\circ\text{C}$  飽和水蒸気下にて 10 時間加熱し、膜の硬化を行った。上記、ロール含浸は、3 回繰り返した。得られたプロトン伝導性膜は、半透明であり、表面には、ガラス繊維に基づく  $50 \mu\text{m}$  ほどの凹凸を有していた。測定前に、 $60^\circ\text{C}$  流水にて 2 時間洗浄した。上記評価の（1）～（3）までは、このサンプルを用いて評価を行った。（4）の発電性能の評価に関しては、以下に述べる電極-膜接合体を評価に用いた。上記したプロトン伝導性膜の両面に、テトラエトキシシラン  $0.5 \text{ g}$ 、IPA  $1.5 \text{ g}$ 、PWA（12-タングストリン酸） $0.93 \text{ g}$  を混合した液を  $25 \text{ g/m}^2$  の量で塗り、さらに、両面に、白金担持カーボンブラック（TEC IOA50S、田中貴金属）を  $2 \text{ g/m}^2$  の量で積層し、さらにカーボンペーパー（東レ製、TGP-H-120）を圧縮ロールで粉砕したシート状物を  $20 \text{ g/m}^2$  の量で積層した。その後、 $600 \text{ g/cm}^2$  の圧力を加え  $60^\circ\text{C}$  12 時間で加熱することで電極-膜接合体を得た。こうして得られた両面に電極を積層したプロトン伝導性膜の全体の厚みは、 $420 \mu\text{m}$  であり、表面は、毛羽立ち、凹凸があった。これらを図 2 に示すような燃料電池用単セル（Electro Chem 社製）にトルク  $15 \text{ Kg-cm}$  の締め付け圧で挟み込んだ。評価結果は、表 1 に示した。

#### 【0084】実施例 6

1, 8-ビス（トリエトキシシリル）オクタン（アヅマックス社製） $8 \text{ g}$  をイソプロピルアルコール  $15 \text{ g}$  に溶解した。これとは別に、タングストリン酸・ $n$  水和物（和光純薬社製） $7 \text{ g}$  をイソプロピルアルコール  $15 \text{ g}$  に溶解した。この両者を併せ、数分間攪拌した後、フッ素繊維紙（巴川製紙（株）製品 目付量  $36 \text{ g/m}^2$ 、厚み  $50 \mu\text{m}$ ）に、 $80 \text{ g/m}^2$  の量にてロール含浸を

行った。その後、室温（ $20^\circ\text{C}$ ）にて 15 時間、 $60^\circ\text{C}$  飽和水蒸気下にて 10 時間加熱し、膜の硬化を行った。上記、ロール含浸は、3 回繰り返した。得られたプロトン伝導性膜は、半透明であり、表面には、フッ素繊維に基づく  $15 \mu\text{m}$  ほどの凹凸を有していた。測定前に、 $60^\circ\text{C}$  流水にて 2 時間洗浄した。上記評価の（1）～（3）までは、このサンプルを用いて評価を行った。

（4）の発電性能の評価に関しては、以下に述べる電極-膜接合体を評価に用いた。上記したプロトン伝導性膜の両面に、テトラエトキシシラン  $0.5 \text{ g}$ 、IPA  $1.5 \text{ g}$ 、PWA（12-タングストリン酸） $0.93 \text{ g}$  を混合した液を  $25 \text{ g/m}^2$  の量で塗り、さらに、両面に、白金担持カーボンブラック（TEC IOA50S、田中貴金属）を  $2 \text{ g/m}^2$  の量で積層し、さらにカーボンペーパー（東レ製、TGP-H-120）を圧縮ロールで粉砕したシート状物を  $20 \text{ g/m}^2$  の量で積層した。その後、 $600 \text{ g/cm}^2$  の圧力を加え  $60^\circ\text{C}$  12 時間で加熱することで電極-膜接合体を得た。こうして得られた両面に電極を積層したプロトン伝導性膜の全体の厚みは、 $50 \mu\text{m}$  であり、表面は平滑であった。これらを図 2 に示すような燃料電池用単セル（Electro Chem 社製）にトルク  $15 \text{ Kg-cm}$  の締め付け圧で挟み込んだ。評価結果は、表 1 に示した。

#### 【0085】比較例 1

1, 8-ビス（トリエトキシシリル）オクタン（アヅマックス社製） $8 \text{ g}$  をイソプロピルアルコール  $15 \text{ g}$  に溶解した。これとは別に、タングストリン酸・ $n$  水和物（和光純薬社製） $7 \text{ g}$  をイソプロピルアルコール  $15 \text{ g}$  に溶解した。この両者を併せ、数分間攪拌した後、離型紙の上に、 $200 \text{ g/m}^2$  の量にてナイフコータを用いて塗工を行った。その後、室温（ $20^\circ\text{C}$ ）にて 15 時間乾燥させた後、再度、 $200 \text{ g/m}^2$  の量にてナイフコータを用いて塗工を行った。この塗工を合計 3 回繰り返した後に、 $60^\circ\text{C}$  飽和水蒸気下にて 10 時間加熱し、膜の硬化を行った。得られたプロトン伝導性膜は、透明であり、表面は、平滑であった。測定前に、 $60^\circ\text{C}$  流水にて 2 時間洗浄した。上記評価の（1）～（3）までは、このサンプルを用いて評価を行った。（4）の発電性能の評価に関しては、以下に述べる電極-膜接合体を評価に用いた。

【0086】上記したプロトン伝導性膜の両面に、テトラエトキシシラン  $0.5 \text{ g}$ 、IPA  $1.5 \text{ g}$ 、PWA（12-タングストリン酸） $0.93 \text{ g}$  を混合した液を  $25 \text{ g/m}^2$  の量で塗り、さらに、両面に、白金担持カーボンブラック（TEC IOA50S、田中貴金属）を  $2 \text{ g/m}^2$  の量で積層し、さらにカーボンペーパー（東レ製、TGP-H-12）を圧縮ロールで粉砕したシート状物を  $20 \text{ g/m}^2$  の量で積層した。その後、 $600 \text{ g/cm}^2$  の圧力を加え  $60^\circ\text{C}$  12 時間で加熱することで電極-膜接合体を得た。こうして得られた両面に電極

を積層したプロトン伝導性膜の全体の厚みは、200  $\mu$ mであり、表面は、略平滑であった。これらを図2に示すような燃料電池用単セル (Electrochem社製) にトルク15 Kg-cmの締め付け圧で挟み込んだ。評価結果は、表1に示した。

#### 【0087】比較例2

実施例2において、1, 8-ビス(トリエトキシシリル)オクタンテトラエトキシシランの代わりに1, 4-\*

\*ビス(ヒドロキシジメチルシリル)ベンゼン(アズマックス社製)を用いた以外は実施例2と同様にして電極-膜接合体を得た。この場合は、試薬は単官能であるので、3次元架橋構造をとることはない。評価結果は、表1に示した。

#### 【0088】

#### 【表1】

	ケイ素-酸素結合を形成する硬化性材料	硬化性材料に含まれる無機酸	繊維材料	(1)膜強度評価	(2)低温プロトン伝導性評価 (s/cm)	(3)耐熱性評価	(4)発電性能評価 最大出力 (W)
実施例 1	1, 8-ビス(トリエトキシシリル)オクタンと(トリエトキシシリル)プロピレンスルホン酸	(使用せず)	ガラス繊維紙(厚み210 $\mu$ m)	○	$4 \times 10^{-3}$	○	20mw/cm <sup>2</sup>
2	1, 8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン	タンク*ストリン酸	ガラス繊維紙(厚み210 $\mu$ m)	○	$9 \times 10^{-3}$	○	25mw/cm <sup>2</sup>
3	メチルトリエトキシシラン	タンク*ストリン酸	ガラス繊維紙(厚み210 $\mu$ m)	○	$4 \times 10^{-3}$	○	15mw/cm <sup>2</sup>
4	1, 8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン	タンク*ストリン酸	ガラス短繊維	×	$8 \times 10^{-3}$	○	15mw/cm <sup>2</sup>
5	1, 8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン	タンク*ストリン酸	ガラス繊維紙(厚み420 $\mu$ m)	○	$1 \times 10^{-3}$	○	0mw/cm <sup>2</sup>
6	1, 8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン	タンク*ストリン酸	フッ素繊維紙(厚み50 $\mu$ m)	○	$5 \times 10^{-3}$	○	17mw/cm <sup>2</sup>
比較例 1	1, 8-ビス(トリエトキシシリル)オクタン	タンク*ストリン酸	なし	×	$8 \times 10^{-3}$	○	10mw/cm <sup>2</sup>
2	1, 4-ビス(トリエトキシシリル)ベンゼン(単官能)	タンク*ストリン酸	ガラス繊維紙(厚み210 $\mu$ m)	×	$1 \times 10^{-3}$	×	5mw/cm <sup>2</sup>

(1)膜強度評価: 繊維材料で補強した実施例のタンク\*は、実施例4の短繊維で補強したものを除いて、すべて膜強度の改善が認められた。

(2)低温プロトン伝導性評価: 実施例5は、表面性が悪いために、また、比較例2は、単官能材料を用いているために伝導性が極端に悪い。

(3)耐熱性評価: 比較例2は、単官能材料を用いているために耐熱性が劣る。

(4)発電性能評価: 実施例5は、表面性がわるいために発電が不可能となった。

#### 【0089】

【発明の効果】本発明は、100℃以上の高温でも安定的に発電機能を発現することが出来る膜-電極接合体を得ることができ、高温動作に対応した燃料電池、及び直接メタノール型燃料電池を実現することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のプロトン伝導性膜の発電性能を評価するための装置である。

【図2】電極-膜複合体を燃料電池用単セルに挟み込んだ図である。

#### 【符号の説明】

- 1 水素供給
- 2 窒素供給

- 3 酸素供給
- 4 窒素供給
- 40 5 水素供給サーボバルブ
- 6 窒素供給サーボバルブ
- 7 酸素供給サーボバルブ
- 8 窒素供給サーボバルブ
- 9 MFC
- 10 MFC
- 11 MFC
- 12 MFC
- 13 水素バブラー
- 14 酸素バブラー
- 50 15 水素ストリーム

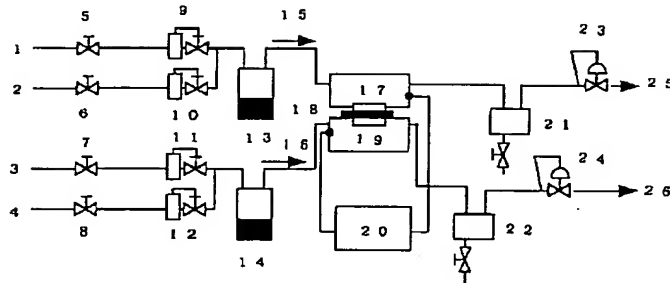


16 酸素ストリーム  
17 アノード  
18 プロトン伝導性膜  
19 カソード  
20 電子負荷装置  
21 加湿トラップ  
22 加湿トラップ  
23 BPV

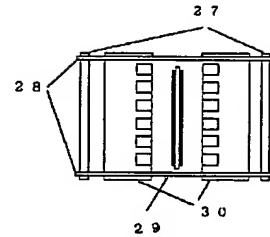
\* 24 BPV  
25 VENT  
26 VENT  
27 集電板  
28 挟み込み用ボルト  
29 電極-膜接合体  
30 セパレーター

\*

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 8 K 7/14

C 0 8 K 7/14

5 H 0 2 6

C 0 8 L 27/12

C 0 8 L 27/12

83/02

83/02

H 0 1 B 1/06

H 0 1 B 1/06

A

13/00

13/00

Z

// H 0 1 M 8/10

H 0 1 M 8/10

F ターム (参考) 4F072 AA02 AA04 AA07 AB04 AB09

AB27 AD11 AD47 AG03 AH04

AJ22 AK05 AL11

4J002 BD122 CP021 CP031 CQ001

CQ031 DG037 DH007 DH027

DK007 DL006 DL007 EF007

EV237 FA042 FA046 FD012

FD016 FD117 GQ00

4J030 CA02 CB03 CB10 CB18 CC10

CC15 CC16 CC21 CD11 CG02

4J035 BA04 BA14 CA01N EA01

LA00 LB20

5G301 CA30 CD01

5H026 AA06 BB00 BB03 BB08 BB10

CX05 EE18 HH03